

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**INDIUM GALLIUM NITRIDE SEMICONDUCTOR AND GROWING METHOD THEREOF**

Patent Number: JP6209122  
Publication date: 1994-07-26  
Inventor(s): NAKAMURA SHUJI; others:  
Applicant(s): NICHIA CHEM IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP6209122  
Application JP19930106557 19930507  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L33/00; H01L21/205  
EC Classification:  
Equivalents: JP2751987B2

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To provide InGaN having high quality and excellent crystallizability and a growing method thereof in excellent reproducibility.

**CONSTITUTION:** This indium gallium semiconductor represented by a general formula of  $\text{In}\alpha\text{Ga}1-\alpha\text{N}$  (where  $0 < \alpha < 1$ )

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2751987号

(45) 発行日 平成10年(1998) 5月18日

(24) 登録日 平成10年(1998) 2月27日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

A

21/205

21/205

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-106557

(22) 出願日 平成5年(1993) 5月7日

(65) 公開番号 特開平6-209122

(43) 公開日 平成6年(1994) 7月26日

審査請求日 平成8年(1996) 3月12日

(31) 優先権主張番号 特願平4-335557

(32) 優先日 平4(1992)11月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜

化学工業株式会社内

(72) 発明者 向井 孝志

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜

化学工業株式会社内

審査官 門田 かづよ

(56) 参考文献 APPL. PHYS. LETT. 59~

181 (1991) P. 2251-2253

JPN. J. APPL. PHYS. P

ART 2 31~10B1 (1992) P. L

1457-L1459

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化インジウムガリウム半導体の成長方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料ガスとして、ガリウム源のガスと、  
インジウム源のガスと、窒素源のガスとを用い、有機金  
属気相成長法により、一般式  $\text{In}_a\text{Ga}_{1-a}\text{N}$  (但し、  
 $0 < a < 0.5$ ) で表される窒化インジウムガリウム半  
導体を成長させる方法であって、成長温度 (°C) を X  
軸、成長速度 (オングストローム/分) を Y 軸として、  
添付図1の a (650, 1)、b (650, 5)、c (9  
00, 60)、d (900, 1) の各座標で囲まれた領域  
内の条件で、次に成長させる窒化ガリウム層または窒化  
ガリウムアルミニウム層よりも低温で成長させるバッ  
ファ層を介して、バッファ層よりも高温で成長させた窒  
化ガリウム層または窒化ガリウムアルミニウム層の上  
に、成長させることを特徴とする窒化インジウムガリ  
ウム半導体の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は青色発光ダイオード、青  
色レーザーダイオード等に使用される窒化インジウムガ  
リウム半導体の成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 青色ダイオード、青色レーザーダイオ  
ード等に使用される実用的な半導体材料として窒化ガリ  
ウム (GaN)、窒化インジウムガリウム (InGa  
N)、窒化ガリウムアルミニウム (GaAlN) 等の窒  
化ガリウム系化合物半導体が注目されており、その中  
でも InGaN はバンドギャップが 2 eV ~ 3.4 eV ま  
であるため非常に有望視されている。

【0003】 従来、有機金属気相成長法 (以下、MOC  
VD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 法

R007181

という、IによりInGa<sub>N</sub>を成長させる場合、成長温度500℃～600℃の低温で、サファイア基板上に成長されていた。なぜなら、InNの融点はおおよそ500℃、Ga<sub>N</sub>の融点はおおよそ1000℃であるため、600℃以上の高温でInGa<sub>N</sub>を成長させると、InGa<sub>N</sub>中のInNの分解圧がおおよそ10気圧以上となり、InGa<sub>N</sub>がほとんど分解してしまい、形成されるものはGaのメタルとInのメタルの堆積物のみとなってしまうからである。従って、従来InGa<sub>N</sub>を成長させようとする場合は成長温度を低温に保持しなければならなかった。

【0004】このような条件の下で成長されたInGa<sub>N</sub>の結晶性は非常に悪く、例えば室温でフォトルミネッセンス測定を行っても、バンド間発光はほとんど見られず、深い準位からの発光がわずかに観測されるのみであり、青色発光が観測されたことはなかった。しかも、X線回折でInGa<sub>N</sub>のピークを検出しようとしてもほとんどピークは検出されず、その結晶性は、単結晶というよりも、アモルファス状結晶に近いのが実状であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等の青色発光デバイスを実現するためには、高品質で、かつ優れた結晶性を有するInGa<sub>N</sub>の実現が強く望まれている。しかしながらInGa<sub>N</sub>の成長に成功したという報告は未だされておらず、その成長方法もよく知られていないのが実状である。よって、本発明はこの問題を解決するべくなされたものであり、その目的とするところは、高品質で結晶性に優れたInGa<sub>N</sub>の成長方法を提供すると共に、再現性良く確実にその結晶が得られる方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】我々は、InGa<sub>N</sub>をMOCVD法で成長するにあたり、数々の実験を繰り返した結果、Ga<sub>N</sub>の上に、ある特定の範囲内の成長温度と成長速度で成長させることにより、その結晶性が格段に向上することを新たに見出し本発明を成すに至った。

【0007】即ち、本発明の成長方法は、原料ガスとして、ガリウム源のガスと、インジウム源のガスと、窒素源のガスとを用い、MOCVD法により、一般式In<sub>α</sub>Ga<sub>1-α</sub>N（但し、0<α<0.5）で表される窒化インジウムガリウム半導体を成長させる方法であって、成長温度（℃）をX軸、成長速度（オングストローム／分）をY軸として、添付図1のa（650,1）、b（650,5）、c（900,60）、d（900,1）の各座標で囲まれた領域内の条件で、次に成長させる窒化ガリウム層または窒化ガリウムアルミニウム層よりも低温で成長させるバッファ層を介して、バッファ層よりも高温で成長させた該窒化ガリウム層または窒化ガリウムアルミニウム層の上に、成長させることを特徴とする。

【0008】本発明の成長方法において、MOCVD法に用いる原料ガスとして、例えばガリウム源として、トリメチルガリウム（TMG）、トリエチルガリウム（TEG）、インジウム源としてトリメチルインジウム（TMIn）、トリエチルインジウム（TEIn）等の有機金属化合物ガス、窒素源にはアンモニア（NH<sub>3</sub>）、ヒドラジン（N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）等のガスを好ましく用いることができ、これらのガスをキャリアガスと共に混合し、加熱された基板に向かって噴射することによりInGa<sub>N</sub>を成長させることができる。InGa<sub>N</sub>の成長速度はGa源のガス流量を制御することにより調整することができる。

【0009】成長温度は650℃～900℃の範囲に調整する必要がある。650℃より低い温度でもInGa<sub>N</sub>を成長させることは可能であるが、前記したように600℃以下であると、Ga<sub>N</sub>の結晶が成長しにくい。ため、InGa<sub>N</sub>の結晶がでにくく、できたとしても従来のように結晶性の悪いInGa<sub>N</sub>となる。また600℃～650℃では再現性よく結晶性に優れたInGa<sub>N</sub>を得ることが困難となる傾向にある。900℃より高い温度であるとInNが分解しやすくなるため、InGa<sub>N</sub>がGa<sub>N</sub>になりやすい傾向にある。**成長温度は、650℃～850℃の範囲が最も好ましい。**

【0010】基板にはSi、SiC等もあるが、サファイアが用いられることが多い。また、基板の上に低温でGa<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N（0≤x≤1）よりなるバッファ層を形成することにより、その上に成長するGa<sub>N</sub>の結晶性を向上させることができ、好ましくはAlNよりも、Ga<sub>N</sub>バッファ層の方が、その上に成長するGa<sub>N</sub>層の結晶性を向上させることができる。

【0011】成長中に供給する原料ガス中のインジウム源のガスのインジウムのモル比は、ガリウム1に対し、好ましく0.1以上、さらに好ましくは1.0以上に調整することが望ましい。インジウムのモル比が0.1より少ないと、InGa<sub>N</sub>の混晶が得にくく、また結晶性が悪くなる傾向にある。なぜなら、成長温度650℃以上では、多少なりともInNの分解が発生しInNがGa<sub>N</sub>結晶中に入りにくくなる。そのため好ましくその分解分よりもインジウムを多く供給することによって、InNをGa<sub>N</sub>の結晶中により多く入れることができる。

【0012】このように650℃以上ではInNが非常に分解しやすく、Ga<sub>N</sub>は分解しにくい性質を有しているため、InGa<sub>N</sub>の成長速度はGa<sub>N</sub>の成長速度に支配される。つまり、前記のようにガリウム源のガス流量を調整することによって成長速度を自由に調整することができる。

【0013】また、In<sub>α</sub>Ga<sub>1-α</sub>Nの目的とするα値は、インジウムガスのガリウムに対するモル比、および成長温度を変えることにより適宜変更できる。例えばInを多くしようとするれば650℃前後の低温で成長させるか、または原料ガスのInのモル比を多くすればよ

い、一方Gaを多くしようとするならば900℃前後の高温で成長させればよい。インジウムガスのモル比は高温で成長するほど多くの方が好ましく、例えば、900℃前後の成長温度では、インジウムをガリウムの10～50倍程度供給することにより、 $\alpha$ 値を0.5未満とするInGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nを得ることができる。

【0014】さらに、結晶性に優れたInGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nが得られる $\alpha$ 値は0< $\alpha$ <0.5の範囲にあり、また $\alpha$ 値を0.5以上とするInGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nを発光ダイオード等の発光デバイスの発光素子とした場合、その発光波長は黄色の領域にあり、青色として使用し得るものではないため、 $\alpha$ 値は0.5未満を限定理由とした。

【0015】さらにまた、これらの原料ガスのキャリアガスとして、好ましく窒素を使用することにより、InGa<sub>1- $\alpha$</sub> N中のInNが分解して結晶格子中から出ていくのを抑制することができる。

【0016】

【作用】従来ではサファイア基板の上にInGa<sub>1- $\alpha$</sub> N層を成長させていたが、サファイアとInGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nとでは格子定数不整合がおおよそ15%以上もあるため、得られた結晶の結晶性が悪くなると考えられる。一方、本発明ではGa<sub>1- $\alpha$</sub> N層の上に成長させることにより、その格子定数不整合を5%以下と小さくすることができるため、結晶性に優れたInGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nを形成することができる。本発明の成長方法において、このGa<sub>1- $\alpha$</sub> N層のGaの一部をAlで置換してもよく、またSi、Ge等のn型不純物、Zn、Mg、Cd等のp型不純物をドーピングしてもよく、技術範囲内である。

【0017】図1は、MOCVD法により、サファイア基板上にGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nバッファ層とGa<sub>1- $\alpha$</sub> N層とを順に積層した後、さらにそのGa<sub>1- $\alpha$</sub> N層の上に数々の成長温度、成長速度でInGa<sub>1- $\alpha$</sub> N層を成長させ、成長させたInGa<sub>1- $\alpha$</sub> N層に室温でHe-Cdレーザーを照射し、そのフォトルミネッセンス測定を行った結果、図2-aに示すようなInGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nのバンド間の発光ピークが得られたものだけをプロットした図である。また、同時に本願の請求項1の成長温度および成長速度の範囲も示している。なお、図2-(A)に示すようにInGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nのシャープなバンド間発光が得られているものは、そのInGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nの結晶性が優れていると見なすことができる。

【0018】図2は、Ga<sub>1- $\alpha$</sub> N層の上に、成長温度805℃において、In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nを成長速度20オングストローム/分で成長させたもの(A)と、成長速度60オングストローム/分で成長させたもの(B)とのフォトルミネッセンス測定のスペクトルを比較して示す図である。この図において、縦軸の発光強度は任意単位であり、(B)のスペクトルの発光強度は実測値を6倍に拡大して示している。つまり、(B)の発光強度の1/6が、(A)の縦軸のスケールと同一となる。

【0019】この図に示すように(A)では406nm

付近に強いIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nのバンド間発光が見られるのに対し、(B)では強度が弱く、しかも深い準位からの発光が強くなっている。即ち、(A)の方が(B)に比して圧倒的に結晶性が優れていることを示し、406nm付近のピークを見ると(A)は(B)に比しておよそ35倍も発光強度が大きい。

【0020】このように図1に示す範囲、つまりa点の成長温度650℃、成長速度1オングストローム/分と、b点の成長温度650℃、成長速度5オングストローム/分と、c点の成長温度900℃、成長速度60オングストローム/分と、d点の成長温度900℃、成長速度1オングストローム/分とを結ぶ範囲内の条件で、InGa<sub>1- $\alpha$</sub> NをGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nの上に成長させることにより、優れた結晶性を実現できる。さらに、好ましい範囲としてプロット数の多い成長温度700～850℃で囲まれる範囲を推奨できる。

【0021】

【実施例】以下、図面を元に実施例で本発明の成長方法を詳説する。図3は本発明の成長方法に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図であり、反応部の構造、およびその反応部と通じるガス系統図を示している。1は真空ポンプおよび排気装置と接続された反応容器、2は基板を載置するサセプター、3はサセプターを加熱するヒーター、4はサセプターを回転、上下移動させる制御軸、5は基板に向かって斜め、または水平に原料ガスを供給する石英ノズル、6は不活性ガスを基板に向かって垂直に供給することにより、原料ガスを基板面に押圧して、原料ガスを基板に接触させる作用のあるコンカル石英チューブ、7は基板である。TMG、TMI等の有機金属化合物ソースは微量のバブリングガスによって気化され、メインガスであるキャリアガスによって反応容器内に供給される。なお、特に図示していないが、各原料ガス、キャリアガスの流量は、各ガスラインに設置されたマスフローコントローラ(MFC)によって制御されている。

【0022】[実施例1]

まず、よく洗浄したサファイア基板7をサセプター2にセットし、反応容器内を水素で十分置換する。

【0023】次に、石英ノズル5から水素を流しながらヒーター3で温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板7のクリーニングを行う。

【0024】続いて、温度を510℃まで下げ、石英ノズル5からアンモニア(NH<sub>3</sub>)4リットル/分と、TMGを27×10<sup>-6</sup>モル/分と、キャリアガスとして水素を2リットル/分とで流しながら、1分間保持してGa<sub>1- $\alpha$</sub> Nバッファ層を約200オングストローム成長する。この間、コンカル石英チューブ7からは水素を10リットル/分と、窒素を10リットル/分とで流し続け、サセプター2をゆっくりと回転させる。

【0025】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温

度を1020℃まで上昇させる。温度が1020℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを $60 \times 10^{-6}$ モル/分で流して30分間成長させ、Ga<sub>0.9</sub>N層を約2μm成長させる。

【0026】Ga<sub>0.9</sub>N層成長後、温度を805℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、窒素を2リットル/分、TMGを $2 \times 10^{-6}$ モル/分、TMIを $20 \times 10^{-6}$ モル/分、アンモニアを4リットル/分、およびn型不純物ガスとしてシラン(SiH<sub>4</sub>)を $1 \times 10^{-6}$ モル/分で流しながら、SiドープInGa<sub>0.9</sub>Nを成長速度20オングストローム/分で60分間成長させる。なお、この間、コニカル石英チューブ7から供給するガスも窒素のみとし、20リットル/分で流し続ける。

【0027】成長後、反応容器からウエハーを取り出し、InGa<sub>0.9</sub>N層に10mWのHe-Cdレーザーを照射して室温でフォトルミネッセンス測定を行うと、ピーク波長406nmにIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nの強いバンド間発光を示した。

#### 【0028】【実施例2】

実施例1のバッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1020℃まで上昇させる。温度が1020℃になったら、同じく水素をキャリアガスとしてTMGを $54 \times 10^{-6}$ モル/分、TMAを $6 \times 10^{-6}$ モル/分で流して30分間成長させ、Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>N層を2μm成長させる他は実施例1と同様にしてSiドープInGa<sub>0.9</sub>Nを、Ga<sub>0.9</sub>Al<sub>0.1</sub>N層の上に成長させる。成長後、得られたInGa<sub>0.9</sub>N層のフォトルミネッセンス測定を行うと、同じくピーク波長406nmにIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nの強いバンド間発光を示した。

#### 【0029】【比較例】

Ga<sub>0.9</sub>N層成長後InGa<sub>0.9</sub>Nを成長させる際、TMGの流量を3倍にして、SiドープInGa<sub>0.9</sub>Nを成長温度805℃、成長速度80オングストローム/分で20分間成長させる他は実施例1と同様にして、InGa<sub>0.9</sub>Nを成長させる。このInGa<sub>0.9</sub>Nのフォトルミネッセンス測定を行ったところ、430nm付近に微弱なバンド間発光を示し、550nm付近の深い準位のブロードな発光が支

配的であった。これより成長されたInGa<sub>0.9</sub>Nの結晶性は非常に悪いことがわかった。

【0030】このことを確かめるために成長したInGa<sub>0.9</sub>NのX線ロックアップカーブを測定したところ、その半値幅は約1度近くあり、またピーク位置はGa<sub>0.9</sub>Nの所にあり、結晶はInGa<sub>0.9</sub>Nがアモルファス状になっていることが判明した。

#### 【0031】

【発明の効果】従来、発光波長が青色領域にある発光ダイオードで実用化されている半導体材料はSiCしかなく、他の材料は未だ実用域には至っていない。また室温で発光する青色レーザーダイオードはいまだに報告されていない。

【0032】しかしながら、本発明の成長方法によると、一般式 $\alpha$ を $0 < \alpha < 0.5$ とする結晶性に優れたIn $\alpha$ Ga $1-\alpha$ Nを確実に成長させることができ、 $\alpha$ を前記範囲とするInGa<sub>0.9</sub>Nはその発光波長が青色～緑色領域にある。そのため、本発明の方法を用いることにより、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した半導体デバイスやダブルヘテロ構造にでき、発光効率の高い青色発光ダイオードや、青色レーザーダイオードが実現可能となり、その産業上の利用価値は非常に大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の請求項1に係る成長温度と成長速度の範囲を示す図。

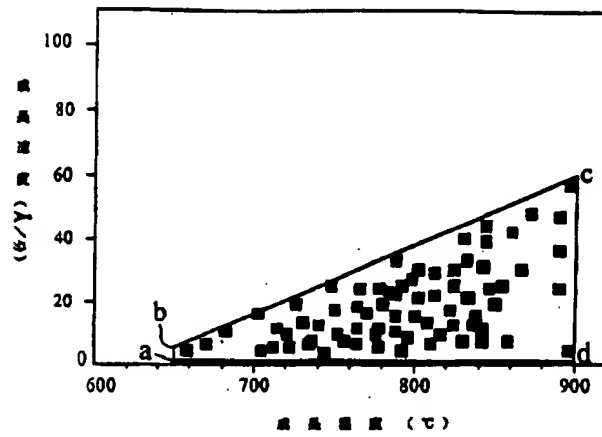
【図2】 本発明の一実施例によるInGa<sub>0.9</sub>Nと、本発明の範囲外によるInGa<sub>0.9</sub>Nとのフォトルミネッセンス測定のスเปクトルを比較して示す図。

【図3】 本発明の一実施例に使用したMOCVD装置の主要部の構成を示す概略断面図。

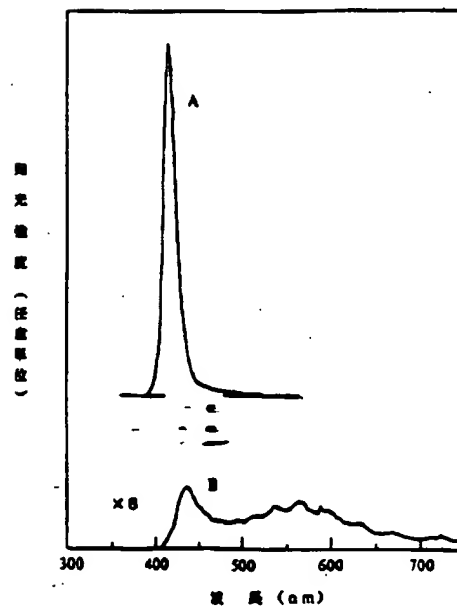
#### 【符号の説明】

- |             |                  |
|-------------|------------------|
| 1.....反応容器  | 2.....サセプター      |
| 3.....ヒーター  | 4.....制御軸        |
| 5.....石英ノズル | 6.....コニカル石英チューブ |
| 7.....基板    |                  |

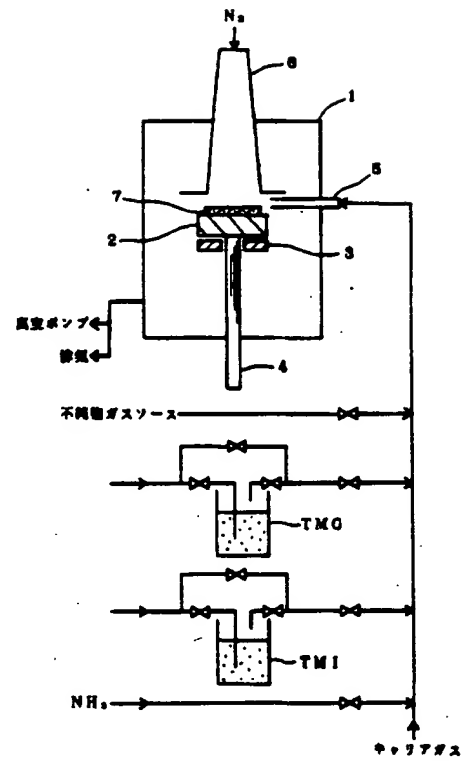
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, DB名)

H01L 33/00

H01S 3/18

JISCSTファイル(JOIS)